UEBER DIE

OXYDATION DES PHENYLACRIDINS

IN SAURER LÖSUNG

DURCH KALIUMPERMANGANAT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

LUDWIG K. BÖHM

AUS LAUSCHA IN THÜRINGEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

UEBER DIE

OXYDATION DES PHENYLACRIDINS

IN SAURER LÖSUNG

DURCH KALIUMPERMANGANAT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

LUDWIG K. BÖHM

AUS LAUSCHA IN THÜRINGEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0053

Seinem verehrten Gönner und älteren Freunde

dem Reichstags-Mitgliede

Herrn Landrath Dr. iur. BAUMBACH

in dankbarer Anerkennung

gewidmet

vom Verfasser.

Als Aug. Bernthsen und Fr. Bender[1]) die Base $C_{19}H_{13}N$ als Phenylacridin charakterisirten, hätten dieselben gerne einen direkten, experimentellen Beweis für die Richtigkeit der von C. Riedel[2]) aufgestellten und von ihnen bestätigten Constitutionsformel geliefert, indem sie versuchten, diese Base zu einer Chinolintricarbonsäure[3]) zu oxydiren. Nachdem es Gräbe und Caro[4]) gelungen war, das Acridin mittelst Kaliumpermanganat in Chinolindicarbonsäure überzuführen, konnte man ja erwarten, dass sich das Phenylacridin in gleicher oder ähnlicher Weise würde oxydiren lassen. Allein Aug. Bernthsen und Fr. Bender[5]) fanden, dass sich das Phenylacridin in neutraler oder alkalischer Lösung gegen Kaliumpermanganat äusserst beständig zeigt, und erklärten das zum Theil durch die Unlöslichkeit dieser Base in Wasser; sie constatirten ferner, dass die Base beim Kochen mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen wird, hingegen durch langes Kochen mit Chromsäure und Eisessig sich langsam oxydirt, dabei aber bis zu Benzoësäure und Kohlensäure verbrennt.

---

[1]) Berl. Ber. XVI, p. 1809.
[2]) Berl. Ber. XVI, p. 1609.
[3]) Berl. Ber. XVI, p. 1811.
[4]) Berl. Ber. XIII, p. 99.
[5]) Berl. Ber. XVI, p. 1811.

Später hat Herr Professor Dr. Claus mit C. Nicolaysen[1]) die Oxydation des Phenylacridins in Angriff genommen. Versuche, die in Wasser suspendirte Base mit übermangansaurem Kali zu oxydiren, blieben erfolglos. Erst als die Base in Salzsäure gelöst der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen wurde, trat evident Oxydation ein, allein es bildeten sich chlorhaltige Produkte, die ein Gemenge theils chlorirter, theils chlorfreier Körper sein mochten, folglich nicht weiter untersucht wurden.

Herr Prof. Claus und C. Nicolaysen[2]) stellten nun das schwefelsaure Salz der Base dar, lösten dieses in Wasser und oxydirten die auf diese Weise ganz schwach sauer erhaltene Lösung mit Kaliumpermanganat in der Weise, dass — sobald dieselbe neutrale Reaction zeigte — verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt wurde. Sie erhielten so zwei Produkte in geringer Menge, wovon das eine, ein brauner Körper, in keiner Weise rein oder krystallinisch erhalten werden konnte. Das andere, ein weisser Körper, war den Resultaten der Elementar-Analyse zufolge als durch Phenylpyridincarbonsäuren verunreinigte Phenylchinolindicarbonsäure aufzufassen und schmolz zwischen 195—215° C.

Zur Trennung bildeten sie das Barytsalz. Die Baryumbestimmungen der zwei Hauptfractionen zeigten, dass sowohl die Phenylchinolindicarbonsäure als auch die Phenylchinolinmonocarbonsäure vorlagen.

Aug. Bernthsen[3]) vermuthete ferner eine Chino-

---

[1]) Berl. Ber. XVIII, p. 2706. — Vergl. auch: Nicolaysen, Inaug.-Dissert., Freiburg 1885.

[2]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1885.

[3]) Annal. d. Chemie und Pharm., 224.

lintricarbonsäure erhalten zu haben durch Oxydation des Methylacridins.

Herr Prof. Claus und C. Nicolaysen[1]) stellten noch aus dem Chlormethyladditionsprodukt des Phenylacridins die Phenylorthoamidobenzoësäure dar. Die Bildung dieser Säure aus Phenylacridinmethylchlorid erklärt sich dadurch, dass — wie Herr Prof. Claus und einige seiner Schüler am Chinolin etc. gezeigt haben — bei der Oxydation der Halogenalkyladditionsprodukte dieser Art von Basen der Pyridinkern gesprengt wird und der Benzolkern intakt bleibt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus habe ich die Oxydation des Phenylacridins wieder aufgenommen in der Absicht, zunächst die Phenylchinolindicarbonsäure in reinem Zustande darzustellen und dann ihre weiteren Zersetzungsprodukte zu studiren.

Das Phenylacridin wurde anfangs aus Diphenylamin, Benzoësäure und Chlorzink dargestellt, dabei liess ich diese Körper in den von Nicolaysen[2]) angegebenen Mengenverhältnissen auf einander einwirken. Später bezog ich die Base von Dr. Schuchardt in Görlitz. Beide Partieen schmolzen bei 181° C. (uncorr.) Jedenfalls wird sich die Base auch bilden, wenn man Zimmtsäure, Crotonsäure und Anilin oder Phenylcrotonsäure, Acrylsäure und Anilin mit wasserentziehenden Mitteln behandelt.

---

[1]) Berl. Ber. XVIII, p. 2709.

[1]) Nicolaysen, Inaug.-Dissert., Freiburg 1885.

Die Oxydation des Phenylacridins in stark saurer Lösung.

Zunächst lag die Frage vor: wie weit sauer muss die Lösung sein, um gute Ausbeuten zu geben.

Anfangs versuchte ich die Oxydation in ganz schwach saurer, fast neutraler Lösung: Das Phenylacridin wurde mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Schwefelsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und die heiss gesättigte Lösung von der noch ungelösten Substanz abgegossen. Nun wurde mit Wasser verdünnt und mit übermangansaurem Kali oxydirt. Allein die Ausbeute war bei einer ganzen Reihe von Versuchen so gering, dass nichts damit angefangen werden konnte.

Als aber das Phenylacridin in einer überschüssigen Menge Schwefelsäure gelöst und solche stark saure Lösungen mit 500, 600, 700 bis 3000 ccm Wasser verdünnt wurden, vergrösserte sich bei der Oxydation mit festem, fein gepulvertem Kaliumpermanganat die Ausbeute ganz erheblich, bis schliesslich bei Einhaltung von folgenden Versuchsbedingungen die Resultate sich am günstigsten gestalteten.

5 gr. der Base löst man in einer reichlich grösseren Menge verdünnter Schwefelsäure, als zur Lösung in der Siedehitze nöthig ist, auf, und giesst dieselbe in einen geräumigen Kolben, der noch ungefähr 2000 ccm Wasser enthält. Die zur Ueberführung des Phenylacridins in Phenylchinolindicarbonsäure theoretisch erforderliche, genau berechnete Menge Kaliumpermanganat wird dann fein gepulvert in ganz kleinen Portionen in der Kälte eingetragen unter fortwährendem, heftigen Umschütteln des

Reactionsgemisches. Die Oxydation geht in dieser stark sauren Lösung rasch von statten; die Entfärbung des übermangansauren Kalis erfolgt leicht und schnell bei gewöhnlicher Temperatur, nur gegen das Ende der Reaction, wenn fast die ganze, theoretisch nothwendige Menge des Oxydationsmittels zugesetzt worden ist, verzögert sich die Entfärbung ein wenig, doch ist Erwärmen auch dann nicht nöthig.

Noch besser geht die Oxydation vor sich, wenn man einen Theil der in der Lösung der Base noch vorhandenen freien Schwefelsäure durch Natronlauge abstumpft, oder überhaupt etwas schwefelsaures Natron zusetzt, nur ist dabei zu beachten, dass während des ganzen Verlaufes der Oxydation die Lösung immer stark sauer reagiren muss. Sei es nun, dass das gebildete schwefelsaure Natron als Verdünnungsmittel wirkt, so dass sich die Base zwischen den Molekülen desselben besser vertheilt, oder sei es, dass das schwefelsaure Phenylacridin mit dem Natriumsulfat ein lösliches Doppelsalz bildet, welches leichter oxydirbar ist: der Prozess verläuft eben glatter und die Ausbeute ist noch etwas besser, als in dem nur sauren Reactionsgemisch.

Nach längerem Stehenlassen des Oxydationsgemisches wurde der ausgeschiedene Braunstein abfiltrirt. Das Filtrat zeigte durch seine hellgrüne Farbe, dass sich noch Spuren von Base darin in Lösung befanden. Da dem Filtrat durch Schütteln mit Aether nichts entzogen werden konnte und die Base als solche überhaupt in rationeller Weise nicht leicht wieder zu gewinnen war, so wurde dasselbe bei der nächsten Oxydation als Verdünnungsflüssigkeit verwendet.

Der Braunstein wurde mit Wasser in einen Kolben gespült und mit einer verdünnten Sodalösung ausgekocht, um die darin abgeschiedene freie Säure als Natronsalz in Lösung zu bringen, alsdann nach kurzem Erwärmen

auf dem Wasserbade abfiltrirt. Nach dem Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure fällt ein gelbliches Produkt in reichlicher Menge aus, das sich — je nach Temperatur und Concentration der Lösung — bald als flockiger Niederschlag, bald als amorphes Pulver abscheidet. In Siedehitze zu fällen, ist nicht vortheilhaft, denn es tritt dann leicht theilweise Verharzung ein. Das gelbe Produkt wird abfiltrirt und das stark saure Filtrat mit Aether geschüttelt. Nach längerer Zeit entsteht zwischen Wasser und Aether eine weisse Krystallmasse, die sich beim Abdunsten des Aethers an der Luft allmälig in dem ätherhaltigen Wasser zu Boden setzt.

Die Ausbeute an weissen und gelben Produkten zusammen betrug häufig über 50 % der angewandten Base, wobei der weisse Körper in wechselnden Mengen auftrat, in günstigen Fällen bis zu 17 %. Diese Resultate blieben sich auch gleich, als später häufig 10 gr. der Base auf einmal unter gleichen Versuchsbedingungen oxydirt wurden. Es gaben beispielsweise 10 gr. Base 3,5 gr. gelbe Säure und 1,6 gr. weisse, zusammen 51 %. Die Abscheidung der meisten Säure aus dem sauren Filtrat durch Aether erfolgt schneller in der Kälte; sie wird wesentlich gefördert, wenn man etwas Eis einwirft.

Obgleich die weisse Säure das Aussehen einer einheitlichen Substanz hat, zeigten verschiedene Partieen bei den Schmelzpunktsbestimmungen Differenzen von 25° C. Es wurde nun versucht, dieselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen. Als bestes Mittel dazu erwies sich Aceton; doch gelingt es nicht bei Anwendung von kleinen Mengen Säure. Wenn man aber circa 5 gr. durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade in Aceton löst und bedeckt krystallisiren lässt, so erhält man kleine, wohlausgebildete, vierseitige Prismen, die zum Theil strahlenförmig zusammenstehen und bei weniger ausgebildeten Aggregaten Warzen bilden. Am besten erhält man die Kryställchen,

wenn man die Krystallisirschaale mit einem nassen Stück Filtrirpapier überzieht und nur wenige kleine Oeffnungen in letzteres macht, so dass sich über der Lösung eine Aceton-Atmosphäre befindet. In der Mutterlauge sehen die Krystalle klar und durchsichtig aus. Beim Abpressen oder beim Abdunsten der Mutterlauge werden sie sehr schnell undurchsichtig, deshalb musste von einer direkten Krystallwasserbestimmung Abstand genommen werden, weil eventuell noch anhaftendes Aceton mitbestimmt worden wäre.

Die lufttrockenen, undurchsichtigen Kryställchen haben höheren Schmelzpunkt, als das direkte weisse Oxydationsprodukt; sie schmelzen nämlich bei 220 bis 225° C. (uncorr.) und wurden in dieser Form der Verbrennung unterworfen.

Verbrennung.

0,2090 gr. der lufttrockenen Kryställchen gaben:

0,501 gr. CO_2 = 65,38 % C
und 0,08325 gr. H_2O = 4,42 % H.

Diese Zahlen führen zu der Formel der Phenylchinolindicarbonsäure, denn es berechnet sich für die Formel:

$$C_9H_4(C_6H_5)N(CO.OH)_2 + H_2O$$

C = 65,59 % und H = 4,18 %.

Gefunden:	Berechnet:
C = 65,38 %	C = 65,59 %
H = 4,42 %	H = 4,18 %.

Die Phenylchinolindicarbonsäure ist in Aether und ätherhaltigem Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aceton auf: In Eisessig und Essigäther ist sie in der Kälte schwerer löslich, doch löst sie sich beim Erwärmen ebenfalls ziemlich reichlich: Krystallinisch wird sie nur aus Aceton und Eisessig erhalten.

Neutrales phenylchinolindicarbonsaures Kalium:

$$C_9H_4(C_6H_5).N(CO.OK)_2 + 2H_2O.$$

Dieses Salz bildet sich bei der vollständigen Neutralisation der Säure mit einer Lösung von kohlensaurem Kali auf dem Wasserbade. Beim Eindampfen erstarrt die Lösung bei einer bestimmten Concentration zu einer strahlig krystallinischen Masse, die zwischen Filtrirpapier zum Zweck des Trocknens zusammengepresst ein Pulver bildet. Das Salz löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, sowie in siedendem Alkohol.

Wasserbestimmung.

0,163 gr. des Salzes verloren bei 110° C.
0,012 gr. an Gewicht = 7,3%.

Für die Formel:

$C_9H_4(C_6H_5)N(CO.OK)_2 + 2H_2O$

berechnen sich: 8,0% H_2O.

Das Kalium wurde in Form von schwefelsaurem Kali bestimmt.

0,151 gr. des entwässerten Salzes gaben:
0,069 gr. K_2SO_4, entsprechend 0,031 gr. K = 20,53%.
Die Theorie verlangt: 21,13% K.

Saures phenylchinolindicarbonsaures Kalium:

$$C_{17}H_{10}NO_4K + 2H_2O.$$

Das saure Kalisalz entsteht durch unvollständiges Neutralisiren der Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali. Es scheidet sich beim Abdampfen als feste Masse ohne krystallinische Struktur aus, die trocken in Pulver zerfällt. Es löst sich mit Leichtigkeit in kaltem und heissem Wasser und ebenso in heissem Alkohol.

Wasserbestimmung.

0,15625 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° C. 0,0162 gr. an Gewicht, entsprechend 10,3%.

Die Formel für das primäre Salz mit 2 H_2O verlangt: 9,8% H_2O.

0,14005 gr. entwässertes Salz gaben:

0,0340 gr. K_2SO_4, entsprechend 0,0152 gr. K = 10,92% K.

Die Theorie verlangt: 10,78%.

Neutrales Phenylchinolindicarbonsaures Baryum:

$$C_9H_4\,(C_6H_5)\,N\,(CO.O)_2\,Ba + 6\,H_2O.$$

Das Baryumsalz bildet sich durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt und Wasser. Beim Einengen der filtrirten Lösung scheidet es sich in Form gelber Blättchen ab. Es ist bereits von Nicolaysen analysirt,[1]) deshalb wurde nur die Wasserbestimmung ausgeführt, die mit der von Nicolaysen angegebenen übereinstimmt.

Neutrales Phenylchinolindicarbonsaures Silber:

$$C_9H_4\,(C_6H_5)\,N\,(CO.OAg)_2.$$

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung aus dem neutralen Natriumsalz mittelst salpetersaurem Silber erhalten. Es fällt als flockiger, weisser Niederschlag aus und ist relativ sehr lichtbeständig; es ist in kaltem und siedendem Wasser, sowie in kaltem und heissem Alkohol unlöslich. Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

---

[1]) Nicolaysen, Inaug.-Dissert. Freiburg 1885. Berl. Ber. XVIII, p. 2709.

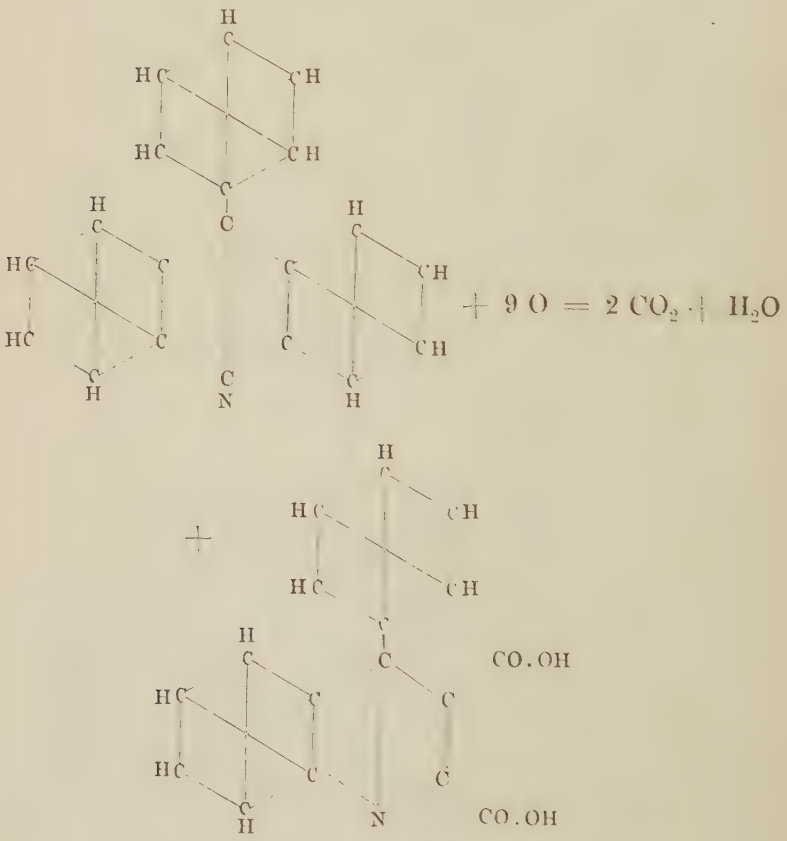
0,1540 gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes lieferte beim Abglühen: 0,0657 gr. Ag = 42,66 % Ag.

Die Theorie verlangt für die Formel:

$$C_9 H_4 (C_6 H_5) N (CO . OAg)_2$$

42,60 % Ag.

Ueber die Constitution dieser unzweifelhaft zweibasischen Säure kann in Folge ihrer Bildungsweise kein Zweifel herrschen. Die Reaction findet wohl im Sinne folgender Gleichung statt:



Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt im Oelbad erhitzt, so spaltet sie etwa von 230—235° an bis 340° C. Kohlensäure ab. Beim Einleiten des Gases in Barytwasser bildet sich ein reichlicher Niederschlag. Die zurückbleibende schwarze Masse sieht fast wie Kohle aus. Durch die gewöhnlichen Lösungsmittel konnte nichts Greifbares entzogen werden; es scheint eine vollständige Zersetzung einzutreten, wobei eben fast Alles verkohlt.

Aus dem gelben Oxydationsprodukt, wie es direct erhalten worden war, konnten durch Auskochen mit Wasser und Ausschütteln des Filtrates mit Aether nur Spuren der Dicarbonsäure gewonnen werden; es erwies sich als in Wasser unlöslich. Kleinere Proben waren aus verschiedenen Lösungsmitteln, in denen es sich löste, nicht krystallinisch zu erhalten: Als aber 67 gr. davon auf einmal in Aceton gelöst und daraus fractionirt umkrystallisirt wurden, zeigte die erste Fraction krystallinische Structur und schmolz constant bei 292° C. (uncorr.). Die zweite Fraction war nicht mehr krystallinisch, auch lag der Schmelzpunkt etwas tiefer, nämlich bei 286° C. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton wurde daraus auch das bei 292° C. schmelzende Präparat erhalten. Es muss hier bemerkt werden, dass die reine oder annähernd reine Substanz auch in kleineren Mengen auskrystallisirt. Die dritte Fraction, d. h. der Rest war grösstentheils verschmiert.

Der bei 292° C. schmelzende Körper wurde wiederum aus Aceton in zwei Fractionen auskrystallisirt und der Schmelzpunkt bestimmt; er blieb sich gleich, war also nicht höher geworden, die Substanz war offenbar rein. Der relativ hochliegende, constante Schmelzpunkt berechtigte zu der Annahme, dass eine mehrbasische Säure

hier nicht vorlag. Es wurde nun die Analyse des Körpers ausgeführt.

Krystallwasserbestimmung.

0,2590 gr. der gut lufttrockenen Substanz wurden im Trockenschränkchen zuerst auf 110° C., dann auf 125° C. und schliesslich auf 140° C. erhitzt; sie verloren dabei nichts merkliches an Gewicht.

Die Säure enthält kein Krystallwasser.

Verbrennung.

I. 0,2770 gr. der getrockneten Substanz lieferten:
0,7445 gr. CO_2 = 0,2030 gr. C = 73,30% C
und 0,0995 gr. H_2O = 0,0115 gr. H = 4,15% H.

II. 0,2057 gr. Substanz gaben:
0,5516 gr. CO_2 = 0,1504 gr. C = 73,11% C
und 0,08175 gr. H_2O = 0,0090 gr. H = 4,37% H.

Stickstoffbestimmung.

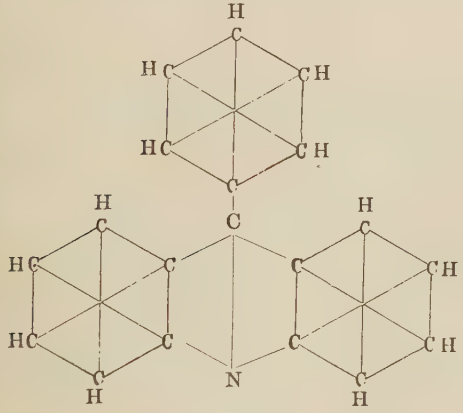
0,3260 gr. getrocknete Substanz gaben:
14,6 ccm. N bei 23° C. und 746 m/m Druck
= 5,11% N.

Diese Resultate stimmen weder auf die Phenylchinolindicarbonsäure, noch auf die Phenylchinolinmonocarbonsäure, wohl aber auf eine Säure der empirischen Formel:

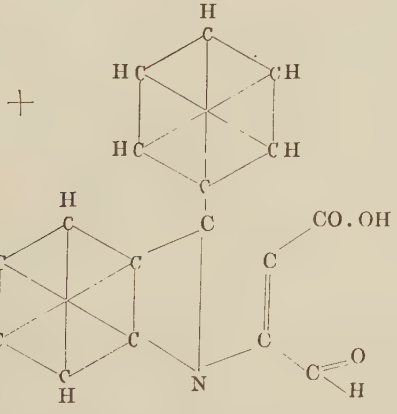
$$C_{17}\,H_{11}\,NO_3.$$

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C = 73,64%	C =	73,30%	73,11%
H = 3,97%	H =	4,15%	4,37%
N = 5,05%	N =	5,11%.	

Da dieselbe aus dem Phenylacridin durch Oxydation eines Benzolkerns entstanden sein muss, so kann sie, da sie nur einbasisch ist, wie der constante hohe Schmelzpunkt andeutet und die Analysen der weiter unten beschriebenen Salze bestätigt haben, ihrer Entstehung nach nur eine Aldehydcarbonsäure sein. Die Reaction, bei der sie entsteht, wird demnach in folgender Gleichung ihren chemischen Ausdruck finden:



$$+ 8\,O = 2\,CO_2 + H_2O$$

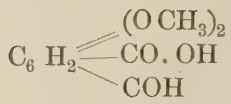


Diese Constitution kommt der Säure durch Abstammung zu, wenn man die oben stehende Constitution des

Phenylacridins zu Grunde legt. Selbstverständlich ist es zunächst nicht zu entscheiden, ob die Aldehyd- und die Carboxylgruppe wirklich die angegebenen Stellungen zum Stickstoffatom einnehmen, oder ob umgekehrt die Aldehydgruppe in Meta-Stellung zum Stickstoffatom steht und die Carboxylgruppe in Ortho-Stellung. Die beiden Gruppen können aber zu einander nur in Ortho-Stellung stehen, und deshalb habe ich für die Säure die Bezeichnung

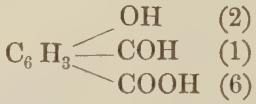
Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure

gewählt. Derartige Säuren sind bis jetzt im Ganzen noch wenig bekannt; wahrscheinlich ist die Opiansäure



ebenso constituirt.

Ferner ist von Tiemann und Raimer[1]) die Orthoaldehydosalicylsäure



dargestellt, in welcher für die beiden Gruppen die Ortho-Stellung nachgewiesen ist.

Die Theorie für die Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure stellt sich den Resultaten der Verbrennungen gegenüber wie folgt:

---

[1]) Berl. Ber. IX, pag. 1273.

Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.
C =	73,64 %	C =	73,30 %	73,11 %
H =	3,97 %	H =	4,15 %	4,37 %
N =	5,05 %	N =	5,11 %	

Salze der Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure.

$C_{17} H_{10} NO_3 . Na + 3 H_2O.$

Das Natriumsalz bildet sich durch vorsichtiges Neutralisiren der freien Säure mit verdünnter Sodalösung; es krystallisirt in weissen, verfilzten Nädelchen und ist in kaltem und heissem Wasser, sowie in siedendem Alkohol löslich.

Bei der

Krystallwasserbestimmung

verloren 0,12875 gr. Substanz bei 110° C.

0,0205 gr. an Gewicht = 15,9 % H_2O.

Der Theorie für 3 H_2O entsprechen 15,3 % H_2O.

$C_{17} H_{10} NO_3 . K + 3 H_2O.$

Das Kaliumsalz bildet sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz durch vorsichtige Neutralisation der Säure mit einer stark verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali auf dem Wasserbade. Beim langsamen Abdunsten der Lösung scheiden sich feine, weisse, verfilzte Nädelchen aus, die zusammengepresst im lufttrockenen Zustande eine feste Masse mit blendend weisser Ober-

fläche bilden. Das Salz löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser; von siedendem Alkohol werden nur Spuren gelöst.

Krystallwasserbestimmung.

0,2210 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° C.

0,0315 gr. an Gewicht = 14,25 % H_2O.

Für 3 H_2O berechnen sich 14,59 % H_2O.

$(C_{17}\,H_{10}\,NO_3)_2\,Ca + 4\,H_2O$.

Das Kalksalz wurde erhalten durch Kochen der freien Säure mit koklensaurem Kalk und Wasser. Es bildet kleine, weisse Blättchen oder verfilzte, zarte Nädelchen, die sich in heissem Wasser leicht, in siedendem Alkohol weniger leicht lösen.

Krystallwasserbestimmung.

0,1080 gr. Substanz verloren bei 110° C.

0,01175 gr. an Gewicht, entsprechend 10,87 % H_2O.

Die Theorie für die Formel:

$(C_{17}\,H_{10}\,NO_3)_2\,Ca + 4\,H_2O$

verlangt: 10,84 % H_2O.

Kalkbestimmung.

Der Gehalt an Calcium wurde durch Abglühen des entwässerten Salzes mit Schwefelsäure in Form von Gyps bestimmt.

0,1925 gr. der getrockneten Substanz lieferten:

0,0439 gr. $CaSO_4$ = 0,0129 gr. Ca = 6,70 %.

Für die Formel:

$(C_{17}H_{10}NO_3)_2Ca$

berechnen sich: 6,75 % Ca.

$(C_{17}H_{10}NO_3)_2Ba + 6H_2O$.

Das Barytsalz bildet sich in analoger Weise wie das Kalksalz durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt und Wasser. Aus dem directen Oxydationsprodukt dargestellt, krystallisirt es beim langsamen Abdunsten der wässerigen Lösung in gelblichen Blättchen aus. Verwendet man aber zur Darstellung analysenreine Säure, dann krystallisirt das Salz aus verdünnter Lösung in weissen, seideglänzenden Blättchen aus, die in heissem Wasser löslich sind, von siedendem Alkohol jedoch nur in ganz geringer Menge aufgenommen werden.

Krystallwasserbestimmung.

0,3115 gr. Substanz verloren bei 110° C.
0,0428 gr. an Gewicht = 13,7 % H_2O.

Der Theorie für die Formel:

$(C_{17}H_{10}NO_3)_2Ba + 6H_2O$

entsprechen: 13,5 % H_2O.

Baryumbestimmung.

0,13865 gr. des entwässerten Salzes gaben:
0,0469 gr. $BaSO_4$ = 0,0275 gr. Ba = 19,83 % Ba.

Die Formel $(C_{17}H_{10}NO_3)_2Ba$ verlangt theoretisch:
19,88 % Ba.

$C_{17}H_{10}NO_3 . Ag.$

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Lösen der Säure in wässerigem, stark verdünnten Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat, nachdem das überschüssige Ammoniak durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt worden war. Es fällt als flockiger, weisser Niederschlag aus, der relativ sehr lichtbeständig ist. In kaltem Wasser und Alkohol ist es unlöslich, heisses Wasser nimmt ganz geringe Spuren davon auf.

Das bei 105° C. getrocknete Salz wurde der Analyse unterworfen.

0,13305 gr. Substanz gaben:

0,03775 gr. Ag = 28,30% Ag.

Für die Formel $C_{17}H_{10}NO_3 . Ag$ berechnen sich:

28,12% Ag.

$(C_{17}H_{10}NO_3)_2 Pb + 2 H_2O.$

Das Bleisalz wurde durch Umsetzung aus dem Natriumsalz mittelst essigsaurem Blei erhalten; es fällt als weisser, flockiger Niederschlag aus. Das Salz ist in Wasser unlöslich; mit Alkohol gekocht zeigt sich auf dem Uhrglase nach dem Abdunsten dieses Lösungsmittels ein kaum sichtbarer Anflug.

Da die scheinbar lufttrockene Substanz bei der Wasserbestimmung sehr verschiedene Resultate lieferte, so wurde die Substanz fein zerrieben zwei Tage lang über Schwefelsäure getrocknet und dann wieder der Wasserbestimmung unterworfen. Den hierbei erhaltenen Resultaten zufolge enthält das Salz 2 Moleküle H_2O.

0,13075 gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes zeigten auf 110° C. erhitzt eine Gewichtsabnahme von

0,00525 gr. = 4,01% H_2O.

Für die Formel:

$$(C_{17}H_{10}NO_3)_2\,Pb + 2\,H_2O$$

verlangt die Theorie: 4,54 % H_2O.

Die Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure aus ihrem Barytsalz.

Da der Kohlenstoffgehalt der Säure zwischen dem der Phenylchinolindicarbonsäure und dem der Phenylchinolinmonocarbonsäure liegt:

Dicarbonsäure	Aldehydsäure	Monocarhonsäure
C = 69,6 %	C = 73,64 %	C = 77,82 %

so wurde — zum ferneren Beweis, dass eine einheitliche Substanz vorlag, wie es die Analysen der Salze schon sicher gestellt hatten, und nicht ein Gemenge von Mono- und Dicarbonsäure — die Säure in ihr Barytsalz verwandelt und dieses fractionirt krystallisirt. Aus den drei Fractionen wurde die Säure getrennt wieder abgeschieden. Sie fiel aus der heissen wässerigen Lösung des Salzes durch Salzsäure direct in feinen, weissen, eigenthümlich gruppirten, ganz zarten Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt der ersten und dritten Fraction wurde nun bestimmt und wiederum constant bei 292° C. (uncorr.) gefunden. Somit war ein weiterer Beweis geliefert, dass eine einheitliche Substanz vorliegt. Um ganz sicher zu sein, wurde die durch das Barytsalz gereinigte Säure nochmals verbrannt.

Verbrennung der Säure aus dem Barytsalz.

0,1877 gr. Substanz gaben:

0,5750 gr. CO_2 = 0,1384 gr. C = 73,61 % C
und 0,0765 gr. H_2O = 0,0085 gr. H = 4,52 % H.

Theorie:	Gefunden:
C = 73,64 %	C = 73,61 %
H = 3,97 %	H = 4,52 %.

Eigenschaften der Säure.

Die Säure ist in Wasser und Aether unlöslich, in Essigäther fast unlöslich; sie löst sich leicht in Alkohol, Aceton und in Eisessig, in letzterem nicht so leicht in der Kälte. Das directe unreine Oxydationsprodukt ist in Alkohol leichter löslich, als die Säure nach dem Reinigen aus Aceton, kann daraus aber nicht krystallinisch erhalten werden. Aus Aceton krystallisirt sie in bräunlichen Kryställchen, die sich grösstentheils am Boden als Kruste absetzen. Aus Eisessig bildet sie feine gelbliche, zarte Nädelchen, die auch bei 292° C. (uncorr.) schmelzen. Zum Umkrystallisiren aus Eisessig muss reine Substanz verwendet werden; ein Versuch, das directe Oxydationsprodukt durch Umkrystallisiren aus Eisessig zu reinigen, misslang, es verschmierte vollständig. Aus der heissen wässerigen Lösung des Barytsalzes fällt die Säure durch Salzsäure, wie schon erwähnt, direct in feinen, zarten Nädelchen aus.

Mit den Metalloxyden liefert sie die schon beschriebenen Salze.

In Eisessig gelöst giebt sie, mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, die Phenylhydrazinreaction auf

die Aldehydgruppe (Emil Fischer[1]). Schon nach mehreren Minuten erfolgt die Abscheidung eines bräunlichen Körpers, der sich auf Zusatz von viel Wasser nicht löst. Wie im weiteren gezeigt wird, destillirt die Säure, für sich erhitzt, unzersetzt und ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Die trockene Destillation der Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure.

14,9 gr. der Säure wurden im Destillir-Kölbchen für sich erhitzt, bis Alles geschmolzen war; es resultirte eine dunkelbraune, fast schwarze Masse, wovon bei stärkerem Erhitzen ein grosser Theil überdestillirte. Das erstarrte Destillat wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser fractionirt gefällt. Zur ersten Fällung nimmt man zweckmässig nur wenig Wasser, weil der ausfallende Theil die meiste Schmiere mit niederreisst. Filtrirt man hiervon ab, so erhält man aus dem Filtrat durch die zweite Fällung schon ein erheblich reineres Produkt. Wird dieses noch mehrmals wiederholt, so erhält man nach und nach einen heller gelb gefärbten Körper, welcher, als er nicht mehr reiner zu erhalten war und ein einheitlich aussehendes gelbes Pulver bildete, der Verbrennung unterworfen wurde.

Verbrennung.

0,2000 gr. Substanz gaben:
0,5388 gr. CO_2 = 0,1469 gr. C = 73,45% C
und 0,0805 gr. H_2O = 0,0089 gr. H = 4,45% H.

---

[1]) Berl. Ber. XVII, p. 577.

Wie aus den Resultaten dieser Analyse ersichtlich, ist aus den Produkten der trockenen Destillation die Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure unverändert wieder isolirt worden. Da bei der trockenen Destillation keine Carboxylgruppe abgespalten werden konnte, so war hierdurch ein neuer Beweis gegeben dafür, dass die Säure nur einbasisch ist.

Die Oxydation der Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde in der Absicht ausgeführt, um eventuell Phenylpyridincarbonsäuren zu erhalten. Auch stand zu erwarten, dass die Aldehydgruppe bei Einwirkung einer beschränkten Menge von Sauerstoff sich zuerst in die Carboxylgruppe verwandeln und dadurch als primäres Oxydationsprodukt die zweibasische Phenylchinolindicarbonsäure entstehen würde.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Die Aldehydsäure wurde in Natronlauge gelöst und mit Chamäleonlösung versetzt, die 40 gr. übermangansaures Kali auf den Liter H_2O enthielt. Anfangs ging die rothe Färbung des Permanganats in der Kälte in die grüne des Manganats über, doch dauerte es verhältnissmässig lange und bald musste erwärmt werden. Endlich war nach Verlauf von fünf Tagen auf diese Weise die zur Oxydation eines weiteren Benzolkerns theoretisch nothwendige Menge übermangansauren Kalis zugesetzt, und es konnte der gebildete Braunstein abfiltrirt werden. Aus dem Filtrat fiel durch Salzsäure ein ganz weisses Produkt aus, welches sich in Alkohol leicht löste und daraus in ganz kleinen, bernsteingelben Prismen kry-

stallisirte. Merkwürdiger Weise zeigten diese den constanten Schmelzpunkt 292° C. Die Kryställchen wurden, nachdem sie lufttrocken waren, noch einen Tag über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie nichts merkliches an Gewicht verloren und dann im Trockenschrank auf 110° C., 125° C. und 140° C. erhitzt.

0,2531 gr. Substanz verloren dabei nichts mehr an Gewicht. Die Säure enthielt also kein Krystallwasser; sowohl dieses als auch der Schmelzpunkt liessen vermuthen, dass die unveränderte, vom Permanganat nicht mehr angegriffene Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure vorlag. Die Verbrennung und die Stickstoffbestimmung bestätigten diese Ansicht.

Verbrennung.

0,18175 gr. Substanz lieferten:
0,4884 gr. CO_2 = 0,1333 gr. C = 73,34% C
und 0,07025 gr. H_2O = 0,0078 gr. H = 4,29% H.

Stickstoffbestimmung.

0,2360 gr. Substanz gaben 11,7 ccm N bei 20° C. und 741 m/m Druck
= 0,0131 gr. N = 5,5% N.

Diese Oxydation, sowie auch die trockene Destillation zeigen, dass die Aldehydsäure äusserst beständig ist. Zur Oxydation war eine nicht ganz reine Säure verwendet worden; es sind dabei wahrscheinlich die Verunreinigungen und ein kleiner Theil der Säure verbrannt. Bei einem weiteren Oxydationsversuch wurde in das Reactionsgemisch Wasserdampf andauernd eingeleitet und Permanganat zugesetzt, so lange es sich überhaupt noch entfärbte. Aus dem Filtrat konnte durch Salzsäure so viel wie nichts abgeschieden werden, es war offenbar Alles verbrannt.

Die Oxydation der Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure mit Silberoxyd.

Die Säure wurde in Wasser suspendirt und mit frisch gefälltem, durch Auswaschen mit Wasser von Alkali befreiten Silberoxyd im Ueberschuss versetzt. Allein in der Kälte fand keine Einwirkung statt, da sich in dem Reactionsgemisch die unveränderte Säure zeigte. Es wurde nun auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt und dann filtrirt. Das Filtrat wurde eingedampft, doch enthielt es nur eine Spur Silbersalz, welches nicht untersucht wurde. Die flockige Masse auf dem Filter wurde mit kaltem Alkohol ausgezogen, um eventuell darin noch enthaltene freie Säure zu entfernen, dann mit Alkohol in ein Becherglas gespült und mit Salzsäure versetzt. Der Alkohol nahm die frei gewordene Säure auf und Chlorsilber fiel aus. Nach dem Filtriren wurde auf dem Wasserbade eingeengt: es scheiden sich dabei reichlich gelbe Nadeln aus, die bei 285° C. (uncorr.) schmolzen, folglich die nicht ganz reine, unveränderte Aldehydcarbonsäure waren.

Die Säure in gleicher Weise, wie oben beschrieben, mit Silberoxyd gekocht, liefert, wenn man die aus dem Silbersalz wieder frei gemachte Säure aus der alkoholischen Lösung mit Wasser fällt und das wässerige Filtrat mit Aether schüttelt, auch nur Spuren der Dicarbonsäure, die durch die Differenz in den Schmelzpunkten (220—225° C. und 292° C.) leicht als solche zu erkennen ist.

Zwecks Abspaltung der Carboxylgruppe wurde nun das Kalksalz der Aldehydsäure mit dem fünffachen Gewichte reinen Aetzkalks innig zerrieben und trocken destillirt, doch konnte aus dem schwarzen Destillat, selbst als dieses in Aether gelöst und mit ätherischer Oxalsäure versetzt wurde, nichts isolirt werden. Um doch die zu Grunde liegende Base zu erhalten, wurde nun das zuerst von Königs und Körner[1]) angewandte Verfahren, das Silbersalz trocken zu destilliren, versucht, welches auch zum Ziele führte.

Die trockene Destillation des Silbersalzes der Phenylchinolinaldehydorthocarbonsäure.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde reine Säure verwendet. Bei einer Vorprobe auf Platinblech zeigte sich, dass es sehr leicht zersetzbar ist. Das Salz wurde in ein dickwandiges Destillirkölbchen gethan, dann eine halbe Stunde lang ein starker Kohlensäurestrom eingeleitet und nun mit einem grossen Brenner erhitzt. Zuerst gingen schwach gelb gefärbte Dämpfe über, die sich zum Theil condensirten; dann folgte als Hauptmasse ein gelbbraun gefärbter Körper, der im Ansatzröhrchen des Kölbchens schon erstarrte. Am Kork der Röhre

---

[1]) Berl. Ber. XVI, p. 2153.

durch welche Kohlensäure eingeleitet wurde, waren kleine weisse Nädelchen ansublimirt, welche den constanten Schmelzpunkt 255° C. (uncorr.) zeigten. Es wurde nun versucht, durch Sublimation auf dem Sandbade eine grössere Menge von diesen Nadeln zu erhalten, allein bei aller Vorsicht erhielt ich immer nur sehr wenige, deren Schmelzpunkt aber gleich wie oben war. Ein anderer Theil des Destillationsproduktes wurde in siedendem Alkohol gelöst und filtrirt. Beim Abdunsten schieden sich kleine gelbe Kryställchen aus, die ebenfalls bei 255° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Base ist in Aether unlöslich; sie löst sich schwer in Benzol, leichter in siedendem Alkohol und sehr leicht in Chloroform. Mit Platinchlorid bildet sie, in einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen, ein durch Wasser leicht zersetzbares Doppelsalz.

Zur weiteren Untersuchung reichte das Material nicht aus. Doch sei hier noch erwähnt, dass auch das Silbersalz der Phenylchinolindicarbonsäure im Kohlensäurestrom in gleicher Weise destillirt wurde. Die tiefschwarze Masse wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei die grössere Menge als Kohle zurückblieb. Nach dem Abdunsten des Alkohols blieb nur Schmiere zurück.

Die Zersetzung war analog wie bei der trockenen Destillation der Säure für sich (siehe weiter oben) verlaufen, wobei auch fast Alles verkohlte.

Die weitere Untersuchung der Base soll in nächster Zeit hier fortgesetzt werden.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Ad. Claus auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank für die mir in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Belehrung auszusprechen.

Ferner bin ich Herrn Privatdocenten Dr. Elbs für jeden mir freundlichst ertheilten Rath besonders verbunden.

Ludw. K. Böhm.